

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-089721

(43)Date of publication of application : 04.04.1995

(51)Int.Cl.

C01G 23/04  
B01J 2/00  
B01J 13/04  
B01J 13/02  
C01G 23/00  
C09K 3/16  
H01B 1/00  
H01B 1/08

(21)Application number : 04-126839

(71)Applicant : ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD

(22)Date of filing : 20.04.1992

(72)Inventor : KOIKE SETSUO  
TAKAHASHI HIDEO  
AKAMATSU TOSHIHIKO

## (54) SPHERICAL CONDUCTIVE TITANIUM COMPOUND AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve conductivity by forming the titanium compd. which is encapsulated in the spherical and dense SiO<sub>2</sub> capsule having a prescribed shape factor, average grain size and film thickness and expressed by a specified formula.

CONSTITUTION: Hydrated TiO<sub>2</sub> is produced by heating to hydrolyze titanyl sulfate liq. at  $\geq 170^{\circ}\text{C}$ , especially at about  $180\text{--}250^{\circ}\text{C}$ , for 0.5–10 hour under a pressure of more than satd. steam, then cooling and washing. This hydrated TiO<sub>2</sub> is burned at about  $400\text{--}900^{\circ}\text{C}$  to produce TiO<sub>2</sub>, and suspended in water to form a slurry, and the slurry is heated to about  $\geq 60^{\circ}\text{C}$  in alkaline and the aq. soln. of the Si compd. such as Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> is added dropwise, moreover, neutralized at  $\geq 90^{\circ}\text{C}$ , then, dehydrated and washed, and a SiO<sub>2</sub>-coated spherical TiO<sub>2</sub> is obtained. Then, the SiO<sub>2</sub>-coated spherical TiO<sub>2</sub> is reduced at  $500\text{--}1200^{\circ}\text{C}$  under reductive atmosphere such as a methylamine, and the conductive Ti compd. expressed by formula TiO<sub>x</sub> (x is less than 2) encapsulated in the spherical and dense SiO<sub>2</sub> capsule having the shape factor of 0.9–1.0, 0.1–5 $\mu\text{m}$  average grain and 5–100 $\text{\AA}$  film thickness is obtained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-89721

(43)公開日 平成7年(1995)4月4日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 23/04	B			
B 0 1 J 2/00	B			
13/04				
		6345-4G	B 0 1 J 13/ 02	A
		6345-4G		L
		審査請求 未請求 請求項の数 4	FD (全 6 頁)	最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-126839

(22)出願日 平成4年(1992)4月20日

(71)出願人 000000354

石原産業株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号

(72)発明者 小池 節雄

三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市事業所内

(72)発明者 高橋 英雄

三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市事業所内

(72)発明者 赤松 俊彦

三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市事業所内

(54)【発明の名称】 球状の導電性チタン化合物及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】本発明は、球状形状を保持した導電性チタン化合物及びその製法に関する。

【構成】球状の緻密なシリカのカプセルに導電性低次酸化チタンや酸窒化チタンなどを内包させることにより、球状形状に保持された導電性チタン化合物を得ることができる。球状の含水酸化チタンの表面に緻密なシリカの被膜を形成した後、500～1200℃で還元して、該含水酸化チタンを低次酸化チタンや酸窒化チタンとし、そのまわりの緻密なシリカのカプセルで元の球状形状を保持する。

【効果】球状の緻密なシリカのカプセルに導電性の低次酸化チタンや酸窒化チタンなどを内包させた本発明の導電性チタン化合物は、黒色顔料、導電性粉末などとして化粧料、艶消し剤などに有用である。

(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】形状係数が 0.9～1.0 の球状形状を有する緻密なシリカのカプセルで内包された一般式  $TiO_x$  (但し、 $x$  は 2 未満の正の実数) で表される球状の導電性チタン化合物。

【請求項 2】球状形状を有する緻密なシリカのカプセルの平均粒子径が 0.1～5  $\mu m$  である請求項 1 の球状の導電性チタン化合物。

【請求項 3】球状形状を有する緻密なシリカのカプセルの膜厚が 5～100 Å である請求項 1 の球状の導電性チタン化合物。

【請求項 4】硫酸チタニル液を 170℃以上の温度下、かつ、該温度の飽和水蒸気圧以上の圧力下に保持して硫酸チタニルを加水分解して球状形状を有する含水二酸化チタンを得た後、焼成し、得られた二酸化チタンの表面に緻密なシリカを被覆し、次いで 500～1200℃の温度で還元する一般式  $TiO_x$  (但し、 $x$  は 2 未満の正の実数) で表される球状の導電性チタン化合物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は球状形状を有する緻密なシリカのカプセルで内包された一般式  $TiO_x$  (但し、 $x$  は 2 未満の正の実数) で表される球状の導電性チタン化合物及びその製造方法に関する。本発明の導電性チタン化合物は、化粧料として或いは塗料用の黒色系、灰色系色材として有用なものであり、また、その導電性を利用してプラスチック、ゴム、繊維などの導電性付与剤あるいは帯電防止剤として、電子写真複写紙、静電記録紙などの記録材料の支持体用導電性付与剤として有用なものである。更に、その粒径と形状から艶消し剤としても有用なものである。

## 【0002】

【従来の技術】黒色顔料粉末、導電性粉末としては、従来からカーボンブラックなどが広く使用されているが、このものは、樹脂媒体での分散性が悪く、しかもその安全性に疑問が持たれているために、その利用分野は制限される。そこで、粒状二酸化チタンを還元して得られる低次酸化チタン ( $TiO_x$  :  $x$  は 2 未満の正の実数) や酸窒化チタンが用いられるようになってきた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】近年、低次酸化チタンや酸窒化チタンを黒色フィラーとしてファンデーションに配合して化粧料としたり、また、黒色導電性粉末として黒色プラスチックの艶消し剤に用いられつつある。しかしながら、従来の方法で得られた低次酸化チタンや酸窒化チタンは、あまり伸展性が良くなく、また、塗料としたときの分散性が充分でないために、化粧料や艶消し剤などに配合する場合に所望の効果が得られにくい。

## 【0004】

2

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記問題を解決すべく、先ず低次酸化チタンの粒子形状に着目して研究したところ、前記の通常の方法では、①出発原料として用いる二酸化チタンが球形でなく、粒状形状であるために球形の低次酸化チタンが得られないこと、②二酸化チタンを還元する際に粒子成長や粒子焼結が生じて、還元前の粒状形状がさらにくずれたものしか得られないこと、③さらに、低次酸化チタンは、その還元度に応じて結晶構造が変化するため還元が進むと形状維持が難しくなることが判明した。特に、 $TiO_x$  の中で  $TiO_{1.0} \sim TiO_{1.25}$  の領域のものや酸窒化チタンは、その結晶が NaCl 型 (岩塩型、立方晶系) 構造に変化し、体積収縮を起こすために、粒子が崩壊しやすく、粒子形状が維持できにくいことを見出した。

【0005】さらに、本発明者らは、出発原料の二酸化チタンや還元条件などを種々検討した結果、硫酸チタニル液を特定温度下、かつ、該温度の飽和水蒸気圧以上の圧力下に保持して、硫酸チタニルを加水分解して得られる球状の含水二酸化チタンまたはこの含水二酸化チタンを焼成して得られる二酸化チタンを出発原料として用い、このものを還元したが、やはり粒子成長や粒子焼結が生じて球状形状を保持した低次酸化チタンや酸窒化チタンは得られなかった。そこで球状の含水二酸化チタンまたは二酸化チタンの表面に予め緻密なシリカを被覆した後、還元したところ (1) 還元の際の粒子成長や粒子焼結を著しく抑制することが可能となり、元の球状形状を保持した低次酸化チタンや酸窒化チタンが得られること、(2) 粒子間でのバラツキが少ない均質な還元度のものが得られること、(3)  $TiO_x$  の  $x$  をより小さくした場合でも形状が維持されやすいこと、(4) 球状含水二酸化チタンまたは球状二酸化チタンの表面に緻密なシリカを被覆した後還元すると、高密度シリカの被膜がカプセル状になり、この中に立方晶系の結晶の低次酸化チタンや酸窒化チタンが内包された形態の球状粒子となること、(5) このカプセルによって該低次酸化チタンや酸窒化チタンの立方晶系の結晶がばらばらになることを防止でき元の粒子形状が保持されやすく、これらの粒子は樹脂媒体に導電性などの優れた特性を付与するものであること、(6) 高密度シリカを被着した後の還元では強い還元が可能となり、その場合還元剤としてアルキルアミンやアンモニアを用いると特に望ましいこと、

(7) 本発明の球状の緻密なシリカのカプセルに内包された低次酸化チタン及び (又は) 酸窒化チタンは、良好な導電性能を有し、黒色系、灰色系色材としての色目、色相の調節が容易であることなど優れた特徴を有するものであることを見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明は、形状係数が 0.9～1.0 の球状形状を有する緻密なシリカのカプセルで内包された一般式  $TiO_x$  (但し、 $x$  は 2 未満の正の実数) で表される球状の導電性チタン化合物を提供することにある。

(3)

3

【0006】本発明において、導電性チタン化合物とは、 $TiO_2$  を還元してその還元度に応じて結合酸素量が異なる  $TiO_x$  (但し、 $x$  は2未満の正の実数、望ましくは1.0~1.8、特に望ましくは1.0~1.6である。)の組成式で表わされる低次酸化チタンを意味するものであるが、このほか、低次酸化チタンとチタン炭化物の混合物、低次酸化チタンとチタン窒化物の混合物、酸窒化チタンのようなチタン酸窒化物なども包含する。なお、本発明の導電性チタン化合物には、部分的に未還元  $TiO_2$  が残存していてもよい。 $TiO_x$  のうちの  $TiO$  と窒化チタン ( $TiN$ ) は同じ結晶構造を持っており、ほぼ同じX線プロファイルを示す。酸窒化チタンの場合、その各ピークは  $TiO$  と  $TiN$  の各ピークの間に位置している。

【0007】本発明は、形状係数が0.9~1.0の球状形状を有する緻密なシリカのカプセルで内包された一般式  $TiO_x$  (但し、 $x$  は2未満の正の実数) で表される球状の導電性チタン化合物に関する。本発明において、形状係数は次のようにして求める。まず、緻密なシリカのカプセルで内包された球状の導電性チタン化合物の透過型電子顕微鏡写真(倍率20000倍)を、ニレコ社製画像解析装置で画像解析し、それぞれの粒子の面積と最大粒子径(L)を測定する。次に、得られた粒子の面積の値を基に、該粒子を真円と仮定した場合の直径(D)を求める。この直径(D)と最大粒子径(L)の比(D/L)の平均値を粒子の形状係数とする。本発明においては、形状係数が0.9~1.0のものを真球といい、望ましい形状のものである。前記形状係数が0.9より小さいと化粧料などに配合する場合に所望の効果が得られにくい。また、本発明の平均粒子径(MD)は前記直径(D)の平均値であり、0.1~5 $\mu m$ が望ましい。平均粒子径が、前記範囲より短くなりすぎると、樹脂媒体に配合したときに凝集をおこしやすく、所望の導電性能などが得られにくく、また長くなりすぎると得られる塗膜、シートの表面平滑性が悪くなって好ましくない。

【0008】緻密なシリカカプセルの膜厚は、5~100Å(オングストローム)望ましくは10~90Åである。前記厚みが5Åより薄いと導電性チタン化合物の粒子形状を維持するのが困難となり、一方、100Åより厚くしても形状維持効果の一層の向上は期待できない。この緻密なシリカのカプセルの膜厚は、電子顕微鏡写真による実測値や、緻密なシリカの被覆量、その比重及び還元前の二酸化チタンの比表面積の値を用いた計算式などから求めることができる。

【0009】本発明の球状の導電性チタン化合物は、形状係数が0.9~1.0である球状の含水二酸化チタンまたは該含水二酸化チタンを焼成して得られる球状の二酸化チタンを出発原料として用い、このものの表面に緻密なシリカを被覆し、次いで500~1200℃望まし

4

くは600~1000℃の温度で還元することにより製造することができる。出発原料として用いる形状係数が0.9~1.0である球状の含水二酸化チタンは、例えば硫酸チタニル液を170℃以上の温度下、かつ、該温度の飽和水蒸気圧以上の圧力下に保持して、硫酸チタニルを加水分解して製造することができる。ここで用いられる硫酸チタニルの溶液としては、精製した硫酸チタニル溶液のほか、チタン鉱石を硫酸で浸出した硫酸鉄などの不純物を含む溶液、硫酸チタニルをアルカリで中和するなどして得られたメタチタン酸または含水二酸化チタンを硫酸で溶解した溶液などがある。この硫酸チタニルの溶液を耐圧容器に入れ、容器を密閉状態にした後、所定の温度に加熱し、加水分解する。硫酸チタニルの濃度は  $TiO_2$  基準に換算して0.05~5mol/l程度、好ましくは0.5~3mol/lである。また、必要に応じて、硫酸チタニルの濃度を調整する際、遊離硫酸の濃度を50~800g/l程度、好ましくは150~400g/lに調整してもよい。加水分解時の温度は、170℃以上、望ましくは180℃~250℃の温度である。前記温度が170℃より低くなりすぎると所望の大きさ、形を有する含水二酸化チタンが得られ難くなる。加水分解時の圧力は、前記温度の飽和蒸気圧程度または飽和蒸気圧以上の圧力、望ましくは前記温度の飽和蒸気圧より0~10Kg/cm<sup>2</sup> 高い圧力である。加水分解時の温度が250℃より高かったり、加水分解時の圧力が飽和蒸気圧より大巾に高くなりすぎると使用できる装置が限られるので好ましくない。加水分解の反応時間は0.5~10時間が適当である。このように加水分解した後、適当な温度になるまで冷却し、分別し、必要に応じて、洗浄し、乾燥して含水二酸化チタンを得る。

【0010】このようにして得られた含水二酸化チタンは、400~900℃の温度で焼成して形状係数が0.9~1.0である二酸化チタンとすることもできる。焼成の温度が900℃より高くなりすぎると粒子間焼結などにより形状係数が小さくなったりして望ましくない。焼成の時間は0.5~10時間程度が適当である。焼成に使用する装置は、回転炉などの一般的な焼成炉が使用できる。焼成して得られる二酸化チタンは、焼成時の粒子間焼結がほとんど認められず、含水二酸化チタンの形状を保持している。

【0011】緻密なシリカで被覆するには、まず、前記球状の含水二酸化チタン或いは二酸化チタンのスラリーを調製し、該スラリーに前記ケイ素化合物の水溶液を添加した後60℃以上に加温したり、または加温下で該スラリーにケイ素化合物を添加したりする。引き続き酸を加えスラリーpHを5.0~8.0に中和した後脱水、洗浄さらに必要に応じて乾燥を行って緻密なシリカを被覆した球状の二酸化チタンを得る。必要に応じて、ケイ素化合物を添加する前の二酸化チタンスラリーにヘキサ

(4)

5

メタリン酸ソーダなどの分散剤を二酸化チタンの重量に対してリン重量換算で0.01~0.5%添加しても良い。前記方法で使用する酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、炭酸などが挙げられる。ケイ素化合物としては、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウムなどを使用することができる。

【0012】本発明においては、特に、前記球状の含水二酸化チタン或いは二酸化チタンのスラリーのpHをまず、アルカリで9.5~11.0に調整した後、60℃以上、望ましくは70℃以上、特に望ましくは90℃以上に加温し、次にケイ素化合物を30~120分間で少量ずつ添加し、引き続きスラリーの温度を維持または90℃以上に加温して、該スラリーに酸を30~120分間で徐々に加え中和した後、スラリー温度を維持しながら60~120分間保持することにより、緻密なシリカの緻密な被膜を得ることができる。アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カルシウム、アンモニアなどを使用することができる。なお、本発明においては、ケイ素化合物を含有させる際あるいはその前後で、必要に応じ、リン、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム、亜鉛、ニオブ、タングステン、タンタルなどの無機化合物を形状保持剤として含有処理することもできる。

【0013】次に、前記の緻密なシリカを被覆した含水二酸化チタンまたは二酸化チタンを還元性物質で還元して、球状の緻密なシリカカプセルで内包された導電性チタン化合物を得る。一般式 $TiO_x$ として表される低次酸化チタンはxの値などによってその色調、導電性能が変わるので、その用途に応じて還元処理条件を選定する。還元性物質としては、通常金属チタン粉末、オレイン酸やステアリン酸などの有機脂肪酸またはその塩、カーボンなどの固体または液体の還元性物質、アンモニア、ヒドラジン、メチルアミンやジメチルアミンなどのアルキルアミン、水素、一酸化炭素などのガス状還元性物質が挙げられ、これらの還元性物質の1種または2種以上を使用して行うことができる。金属チタン粉末、アンモニア、ヒドラジン、アルキルアミンを用いると、比較的低い温度で還元が進むため粒子焼結の少ない低次酸化チタンが得られるので好ましい。特に、アルキルアミンやアンモニアは、その還元力により $TiO_x$ のxをより小さくできるような強い還元を行い得るので還元性物質として望ましい。還元温度は500~1200℃、望ましくは600~1000℃の範囲で行うのが良い。還元温度が500℃よりも低いと、還元が進みにくく還元時間が長くなり、所望の低次酸化チタンが得られにくくなるので好ましくない。また、1200℃よりも高くなると粒子成長などを抑制し難い。還元時間は、還元温度、原料の混合割合などにより異なり、一概に言えないが、通常1~10時間である。還元処理は、種々の型式の加熱炉を使用して行うことができるが、工業的には回

6

転炉中で行うのが望ましい。

【0014】このようにして得られた球状のシリカのカプセルに内包された導電性チタン化合物を必要に応じて水性スラリーとし、水酸化ナトリウムなどのアルカリまたは硫酸などの酸を加え、該化合物の表面を洗浄、溶解したり、不純物を溶解することもできる。また、該導電性チタン化合物を湿式粉碎したり、分級したりした後、その表面にケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、スズ、アンチモン、セリウムなどの酸化物、水酸化物あるいは含水酸化物のような無機化合物やチタンカップリング剤、シランカップリング剤、多価アルコール、アルキルアミンなどの有機化合物を1種または2種以上を被着し、樹脂媒体における分散性や耐久性を高めることもできる。被着量は、該導電性チタン化合物の重量に対して、前記無機化合物の場合は0.5~20重量%、望ましくは1~10重量%であり、前記有機化合物の場合は0.1~10重量%、望ましくは0.3~3.0重量%である。湿式粉碎に用いる粉碎機は、ペブルミル、ボールミル、サンドミルなどが使用できる。また、分級に用いる分級器は液体サイクロンなどの遠心力を利用した分級器が使用できる。

【0015】本来、低次酸化チタンや酸窒化チタンのような導電性粉末の表面に絶縁体であるシリカのカプセルが存在すれば、その粉末の粉体抵抗値およびその粉末を混合した塗膜の表面抵抗は高くなる。ところが、実施例からも明らかなように、意外にも本発明の球状のシリカカプセルで内包された導電性チタン化合物の粉体抵抗値は、著しく小さく、優れた導電性を示すものであった。なお、本発明の導電性チタン化合物の樹脂との配合量は、顔料濃度で表わして5~80重量%、好ましくは10~50重量%が適当である。

【0016】

【実施例】

実施例1

チタン鉱石を硫酸で溶解して得た硫酸チタニル液( $TiO_2$ 換算で1.90mol/lの硫酸チタニルと $Fe_2O_3$ 換算で0.63mol/lの硫酸鉄を含む。)240mlと水520mlとをオートクレープに入れ、180℃の温度に加熱し、この温度で1時間保持した。このときの圧力は飽和蒸気圧の9Kg/cm<sup>2</sup>であった。次いで、得られた生成物を60℃の温度に冷却した後、濾過し、洗浄し、110℃の温度で乾燥して、形状係数が0.93の球状含水二酸化チタンを得た。この球状含水二酸化チタンを600℃の温度で2時間焼成して二酸化チタンとした後、この100gを水1リットルに懸濁させスラリーとし、水酸化ナトリウム水溶液で該スラリーのpHを11.0に調整し、次いでスラリー温度を70℃に加温した後、ケイ酸ナトリウム水溶液を30分間で滴下した。引き続きスラリー温度を90℃に加温した後、希硫酸を40分間で滴下してpH7.0に中和し、

(5)

7

さらに、60分間保持した。その後脱水、洗浄して緻密なシリカ ( $\text{SiO}_2$  として9重量%) を被覆した球状二酸化チタンを得た。

【0017】次に、この緻密なシリカを被覆した球状二酸化チタンを内径15cmの回転炉に装入し、炉内を窒素ガスで置換した。その後炉内にメチルアミンガスを5リットル/分の流速で通気しながら845℃で3時間加熱した。次いで得られた生成物を同雰囲気中で100℃まで冷却し、さらに大気中で常温まで放冷して本発明の球状のシリカのカプセルで内包された導電性チタン化合物を得た(試料A)。この試料AをX線回折で測定したところ、このものは2θが43.1°に主ピークを有する酸化チタンであった。なお、一部に未還元の一酸化チタンも残存していた。また、この試料Aは、膜厚58Å(電子顕微鏡写真:400000倍での実測値の平均値)のシリカカプセルで内包されていた。また、その粉体抵抗値は9.5Ωcm、粉体色のL値は18.00、a値は1.83、b値は-0.20であった。なお、粉体抵抗は、試料粉末を100Kg/cm<sup>2</sup>の圧力で成型して円柱状圧粉体とし、その直流抵抗を測定して求めた。実施例で得られた試料Aの平均粒子径(MD)と形状係数を前述の方法から求めたところ、平均粒子径(M

8

D)は0.51μmであり、形状係数は0.93であった。

【0018】

【発明の効果】本発明の球状のシリカカプセルで内包された導電性チタン化合物は、その粒子形状が真球状に近く、粒度分布巾が狭く、凝集の少ないものであり、しかも、微細な粉末になりやすく、化粧料の滑材などに特に有用なものである。本発明方法は、形状係数が0.9~1.0である含水二酸化チタン又は二酸化チタンの表面に緻密なシリカを被覆した後、還元する方法で、球状のシリカカプセルで内包された導電性チタン化合物を経済的に製造することができる。

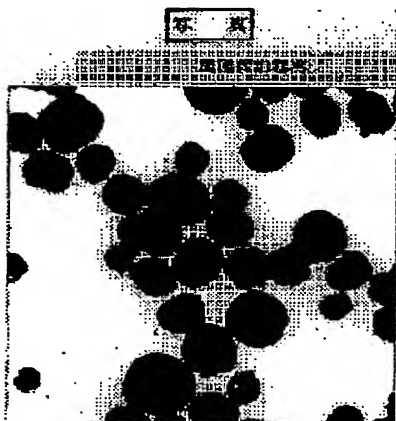
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた本発明の球状の導電性チタン化合物(試料A)の粒子形状を表す電子顕微鏡写真(倍率25000倍)である。

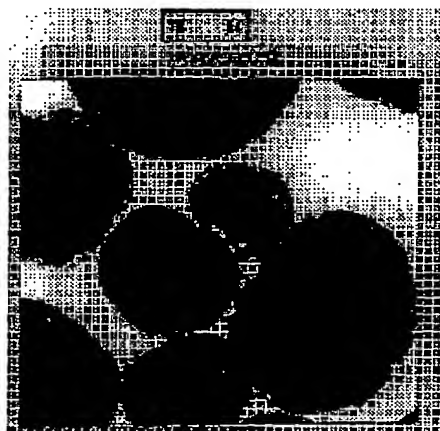
【図2】実施例1で得られた本発明の球状の導電性チタン化合物(試料A)の粒子形状を表す電子顕微鏡写真(倍率100000倍)である。

【図3】実施例1で得られた本発明の球状の導電性チタン化合物(試料A)の粒子形状を表す電子顕微鏡写真(倍率400000倍)である。

【図1】



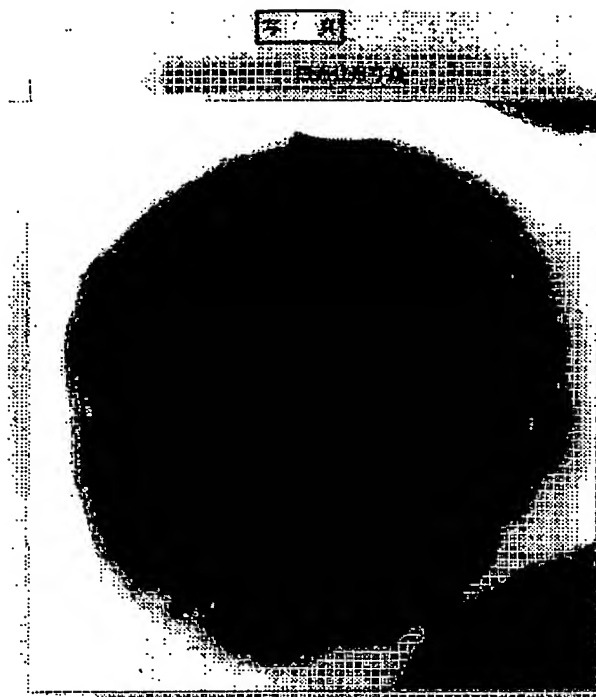
【図2】





(6)

【図3】



## 【手続補正書】

【提出日】平成6年7月29日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた本発明の球状の導電性チタ

ン化合物（試料A）の粒子構造を表す電子顕微鏡写真（倍率25000倍）である。

【図2】実施例1で得られた本発明の球状の導電性チタ  
ン化合物（試料A）の粒子構造を表す電子顕微鏡写真  
（倍率100000倍）である。【図3】実施例1で得られた本発明の球状の導電性チタ  
ン化合物（試料A）の粒子構造を表す電子顕微鏡写真  
（倍率400000倍）である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

B 01 J 13/02

C 01 G 23/00

C 09 K 3/16

H 01 B 1/00

1/08

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C

1 0 1

B 7244-5G